

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Select d.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Sav Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click S nd Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012534100

WPI Acc No: 1999-340206/199929

XRAM Acc No: C99-100329

Oxidation hair dye compositions - containing  
3-amino-pyrazolo-pyrimidine compounds

Patent Assignee: L' OREAL SA (OREA )

Inventor: FADLI A; LAGRANGE A; TERRANOVA E

Number of Countries: 028 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2771631	A1	19990604	FR 9715244	A	19971203	199929 B
EP 926149	A1	19990630	EP 98402823	A	19981113	199930
JP 11236323	A	19990831	JP 98343445	A	19981202	199946
CA 2253678	A1	19990603	CA 2253678	A	19981202	199947
JP 3023098	B2	20000321	JP 98343445	A	19981202	200019
EP 926149	B1	20010307	EP 98402823	A	19981113	200114
DE 69800568	E	20010412	DE 600568	A	19981113	200128
			EP 98402823	A	19981113	
US 6248137	B1	20010619	US 98204559	A	19981203	200137
ES 2157116	T3	20010801	EP 98402823	A	19981113	200149
US 20010020310	A1	20010913	US 98204559	A	19981203	200155
			US 2001843842	A	20010430	
CA 2253678	C	20030211	CA 2253678	A	19981202	200321

Priority Applications (No Type Date): FR 9715244 A 19971203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2771631	A1	41		A61K-007/13	
EP 926149	A1 F			C07D-487/04	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT					
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11236323	A	12		A61K-007/13	
CA 2253678	A1 F			C07D-487/04	
JP 3023098	B2	12		A61K-007/13	Previous Publ. patent JP 11236323
EP 926149	B1 F			C07D-487/04	
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE					
DE 69800568	E			C07D-487/04	Based on patent EP 926149
US 6248137	B1			A61K-007/13	
ES 2157116	T3			C07D-487/04	Based on patent EP 926149
US 20010020310	A1			A61K-007/13	Div ex application US 98204559
					Div ex patent US 6248137
CA 2253678	C F			C07D-487/04	

Abstract (Basic): FR 2771631 A

Composition for oxidation dyeing of keratinic fibres contains at least one oxidation dye precursor selected from

3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidines of formula (I) and their salts:

R1-R4 = H, halogen, 1-4C alkyl, 1-4C trifluoroalkyl, 1-4C alkoxy, aryl, 1-4C monohydroxyalkyl, 2-4C polyhydroxyalkyl, (1-4C)alkoxy(1-4C)alkyl, 1-4C aminoalkyl, mono- or di(1-4C alkyl)amino(1-4C)alkyl or mono- or di(1-4C hydroxyalkyl)amino(1-4C)alkyl.

Also claimed are compounds (I) as defined above, except for 2,6-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine, 5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,

2-methoxy-5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
2-chloro-5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine and  
2-t-butyl-5-trifluoromethyl-7-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine

(I) are selected from pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
5,6,7-trimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
2,5,6,7-tetramethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
2-methoxy-5,7-dimethyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
5,7-di(trifluoromethyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine,  
7-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine and  
5-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine. The composition contains  
0.0005-12 (preferably 0.005-6) wt.% (I) in a medium comprising water  
and optionally organic solvent(s) selected from 1-4C alkanols,  
glycerol, glycols, glycol ethers and aromatic alcohols. The composition  
has a pH of 3-12. The composition can also contain 0.0001-10  
(preferably 0.005-5) wt.% of one or more couplers selected from  
m-phenylenediamines, m-aminophenols, m-diphenols and heterocyclic  
couplers. The composition can also contain 0.005-12 (preferably  
0.005-6) wt.% of other oxidation dye precursors selected from  
p-phenylenediamines.

USE - especially for dyeing human hair by applying the composition  
to the hair and allowing the desired colour to develop, either by air  
oxidation or with the aid of an oxidising agent, especially selected  
from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates, persalts  
and enzymes, optionally in the presence of oxidation catalysts.

ADVANTAGE - The compositions give strong shades (e.g. yellow to  
copper) with good fastness to light, weather, washing, perming,  
perspiration and friction.

Dwg. 0/0

Title Terms: OXIDATION; HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; AMINO; PYRAZOLO;  
PYRIMIDINE; COMPOUND

Derwent Class: D16; D21; E23; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; C07D-231-00;

C07D-239-00; C07D-231-38; C07D-239-20

File Segment: GPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

© 2003 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236323

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
A 6 1 K 7/13  
// C 0 7 D 487/04

識別記号

1 4 2

F I

A 6 1 K 7/13

C 0 7 D 487/04

1 4 2

審査請求 有 請求項の数20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-343445

(22) 出願日 平成10年(1998)12月2日

(31) 優先権主張番号 9 7 1 5 2 4 4

(32) 優先日 1997年12月3日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 エリック・テラノヴァ

フランス・92270・ボワ・コロンブ・リ

ュ・ヴィクトル・ユーゴー・129

(72) 発明者 アジズ・ファドリ

フランス・77500・シェル・アレ・デ・マ

レシエール・5

(72) 発明者 アラン・ラグランジュ

フランス・77770・クヴレ・リュ・ドゥ・

モントリ・5

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

(54) 【発明の名称】 新規な3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン及びそれを含有するケラチン繊維染色用組成物並びにそれを用いた染色方法

(57) 【要約】

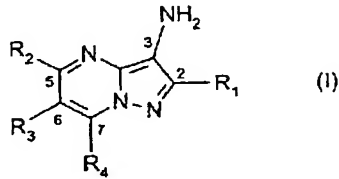
【課題】 ケラチン繊維の酸化染色用組成物における酸化ベースとして利用できる新規な化合物を提供する。

【解決手段】 本発明は、新規な化合物を含む3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン及び/またはその酸または塩基の付加塩、及びそれを酸化ベースとして含有するヒトの毛髪等のケラチン繊維染色用組成物、並びに、その染色用組成物を用いたケラチン繊維の染色方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に、酸化ベースとして下記式(I)：

## 【化1】



(式中：R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、または、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>トリフルオロアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ、アリアル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル、C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ)アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アミノアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル)アミノアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>ジ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル)アミノアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>モノヒドロキシ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル)アミノアルキルまたはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>ジ[ヒドロキシ(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル)]アミノアルキル基である)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン、及び/またはその酸または塩基の付加塩を含有することを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維染色用組成物。

【請求項2】 前記式(I)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンが、ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 6, 7-トリメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メトキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5-メトキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メトキシ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2-メトキシ-5, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2-クロロ-5, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メチル-2-tert-ブチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩から選択されることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記式(I)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンが、

ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 6, 7-トリメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2-メトキシ-5, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩から選択されることを特徴とする請求項2記載の組成物。

【請求項4】 前記式(I)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンが、染色用組成物の全重量の0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 前記式(I)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンが、染色用組成物の全重量の0.005から6重量%を占めることを特徴とする請求項4記載の組成物。

【請求項6】 前記染色に適した媒体が、水、あるいは、水と、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>低級アルカノール、グリセロール、グリコール及びグリコールエステル、芳香族アルコール、類似物質、及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの有機溶媒との混合物であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 3から12の間のpHを有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及びヘテロ環カップラーから選択される1つまたはそれ以上のカップラーを含有することを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 前記カップラーが、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール(sesamol)、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、及びこれらの付加塩から選択されることを特徴とする請求項8記載の組成物。

【請求項10】 前記カップラーが、染色用組成物の全重量の0.0001から10重量%を占めることを特徴とする請求項8または9記載の組成物。

【請求項11】 前記カップラーが、染色用組成物の全重量の0.005から5重量%を占めることを特徴とする請求項10記載の組成物。

【請求項12】 パラ-フェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及びヘテロ環ベースから選択される、前記式(1)で表される3-アミノピラゾロ

[1, 5-a]ピリミジン以外の少なくとも1つの付加的酸化ベースを含有することを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】 前記付加的酸化ベースが、染色用組成物の全重量の0.0005から12重量%を占めることを特徴とする請求項12記載の組成物。

【請求項14】 前記付加的酸化ベースが、染色用組成物の全重量の0.005から6重量%を占めることを特徴とする請求項13記載の組成物。

【請求項15】 前記酸付加塩が、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩から選択され、前記塩基付加塩が、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、アンモニア水、またはアミンで得られるものから選択されることを特徴とする請求項1から14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】 請求項1から15のいずれかに記載の染色用組成物の少なくとも1つを、任意に酸化触媒の存在下で、空気中または酸化剤によって所望の発色を得るのに十分な時間、ケラチン繊維に適用することを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項17】 前記発色が、酸性、中性またはアルカリ性のpHにおいて、染色用組成物の使用時に添加される酸化剤、あるいは、同時または逐次に別途適用される酸化組成物に存在する酸化剤によってなされることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項18】 前記酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過酸塩、及び酵素から選択されることを特徴とする請求項16または17記載の方法。

【請求項19】 請求項1から15のいずれかに記載の染色用組成物を収容する第1の区画と、酸化組成物を収容する第2の区画とを具備する複数区画染色キットまたは装置。

【請求項20】 ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 6, 7-トリメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メチルピラゾロ

[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；7-メトキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5-メトキシピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-

イルアミン；7-メトキシ-5-メチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩からなる群から選択される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化ベースとして3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンを含有するケラチン繊維の酸化染色用新規な組成物、この組成物を用いた染色方法、及び新規な3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に酸化ベースと呼ばれる酸化染料前駆体、特に、ジアミノピラゾール誘導体等の、オルトまたはパラ-フェニレンジアミン、オルトまたはパラ-アミノフェノールピラゾール、及びヘテロ環化合物を含有する染色用組成物で、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することが知られている。酸化染料前駆体、即ち酸化ベースは、無色または僅かに着色されており、酸化物質と組み合わせられたときに着色化合物を生成し、酸化的縮合過程によって染色する。これらの化合物は、1つのアミノ基及び1つのヒドロキシル基、あるいは2つのアミノ基を有するという共通の特徴を持ち、それによって、酸化ベースとしての特性が付与されている。

【0003】また、これらの酸化ベースで得られる色合い(shade)は、それらにカップラー、即ち、着色修正剤を組み合わせることによって変化させられることも知られており、そのカップラーは、特に、芳香族メタ-ジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-時フェノール、及びある種のヘテロ環化合物から選択される。

【0004】酸化ベース及びカップラーとして用いられる分子の多様性により、広い範囲の着色を得ることが可能になる。

【0005】さらに、これらの酸化染料で得られる「永久(permanent)」着色は、かなりの数の要件を満足する必要がある。即ち、それらは、毒性学的欠点を持つてはならず、所望の強度の色合いを得ることができなければならず、なおかつ、外的作用因(光、過酷な天候、洗浄、パーマネントウェーブ、発汗及び摩擦)に対して優れた耐性を持たなければならない。

【0006】また、染料は、白髪も被覆しなければならない。結局、それらは、出来る限り非選択的でなければならない。言い換えれば、それらは、実際には根本から先端にかけて異なる過敏化(損傷)を受けている1本のケラチン繊維の全長に渡ってなされる着色の変化を出来る限り小さくすることが必要とされる。

10

20

30

40

50

【0007】特に、特許出願、DE 4 029 324 において、ケラチン繊維の酸化染色のカップラーとして、4、5及び／または6位においてC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基で置換されているもよいある種の2-ヒドロキシピラゾロ

[1, 5-a] ピリミジンをを用いることが既に提案されている。

【0008】また、特許出願、DE 4 133 957 において、テトラヒドロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン類に属するある種のピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン誘導体を、ケラチン繊維の酸化染色の酸化染料前駆体として用いることも提案されている。

【0009】

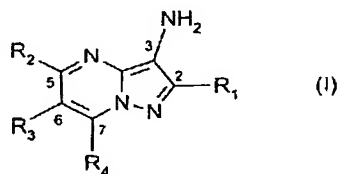
【発明が解決しようとする課題】本出願人は、ここに、下記で定義する式 (I) で表される新たな種類の3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンが、それらのうち幾つかは新規であるが、それらが1つのアミノ基しか持たないにもかかわらず酸化ベースとして用いるのに適しており、さらに、強くて外的作用因（光、過酷な天候、洗浄、パーマメントウェーブ、発汗及び摩擦）に対する耐性に優れた着色を導く染色用組成物を得ることを可能にするという全く予期しない、かつ驚くべき発見をした。最後に、これらの化合物が容易に合成できることも見いだした。これらの発見が基礎をなしている。

【0010】

【課題を解決するための手段】よって本発明は、第1に、染色に適した媒体中に、酸化ベースとして下記式 (I) で表される3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン、及び／またはその酸または塩基の付加塩を含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色用組成物を提供する。

【0011】

【化2】



【0012】上記式中：R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、または、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>トリフルオロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアリール、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアリール、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ) アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アミノアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル) アミノアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ジ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル) アミノアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル) アミノアルキル、または、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ジ [ヒドロキシ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル)] アミノアルキル基である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の組成物において酸化ベースとして用いられる上記式 (I) で表される3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンのうち、ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；7-メトキシピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5-メトキシピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；7-メトキシ-5-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2-メトキシ-5, 7-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2, 6-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2-クロロ-5, 7-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；7-メチル-2-tert-ブチル-5-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩を特に挙げることができる。

【0014】本発明の組成物において酸化ベースとして用いられる上記式 (I) で表される3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンのうち、ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；2-メトキシ-5, 7-ジメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；5-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩を特に好ましいものとして挙げることができる。

【0015】式 (I) で表される3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの大部分は製薬分野で知られており、特に、特許出願、EP-A-0 433 854及びEP-A-0 433 855に記載されている。

【0016】上記式 (I) で表される3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンは、好ましくは、染色用組成物の全重量の約0.0005から12重量%、より好ましくは、約0.005から6重量%を占める。

【0017】染色に適した媒体は、一般的に、水、あるいは、水と誘起溶媒との混合物であり、この有機溶媒

は、水に十分に溶解しない化合物を可溶化することを目的としている。有機溶媒として、例えば、エタノール及びイソプロパノールなどのC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>低級アルカノール；グリセロール；2-ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及びジエチレングリコールモノエチル及びモノメチルエーテルなどのグリコール及びグリコールエステル；ベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールなどの芳香族アルコール、類似物質、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0018】溶媒は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1から40重量%、より好ましくは約5から30重量%の割合で存在する。

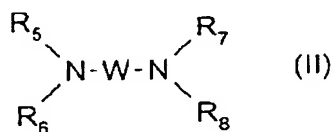
【0019】本発明の染色用組成物のpHは、一般的には約3から12の間、好ましくは約5から11の間である。これは、ケラチン繊維の染色で通常用いられる酸性化剤または塩基性化剤、あるいは従来の緩衝系を用いて所望の値に調節することができる。

【0020】酸性化剤の中で、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、酢酸、酒石酸及び乳酸などのカルボン酸、及びスルホン酸といった無機酸及び有機酸を挙げることができる。

【0021】塩基性化剤の中で、例えば、アンモニア水、アルカリ金属炭酸塩、モノ-、ジ-及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及びその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び下記式(I)で表される化合物を挙げることができる。

【0022】

【化3】



式中、Wは、任意にヒドロキシ基又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基で置換されていてもよいプロピレン基であり、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基である。

【0023】好ましい実施態様では、本発明の酸化染色用組成物は、式(I)の化合物を用いて得られる色合いの修正または輝きを増すために、1つ又はそれ以上のカップラーをさらに含む。

【0024】本発明の酸化染色用組成物で用いられるカップラーは、酸化染色に從來から使用されているカップラーから選択でき、それらの中で、特に、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及びヘテロ環カップラーを挙げることができる。

【0025】これらのカップラーは、特に、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、

1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール(sesamol)、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、及び、これらの付加塩から選択される。

【0026】存在する場合には、前記カップラーは、染色用組成物の全重量の、好ましくは約0.0001から10重量%、より好ましくは約0.005から5重量%を占める。

【0027】本発明の染色用組成物は、上記の染料と同時に、酸化染色に從來から用いられている酸化ベースから選択することのできる少なくとも1つの付加的酸化ベースを含有してもよく、その中で、パラ-フェニレンジアミン、ビスフェニルアルキレンジアミン、パラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及びヘテロ環ベースを挙げることができるが、それらは、本発明で用いられる式(I)で表される3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジンとは異なる。

【0028】パラ-フェニレンジアミンの中で、特に、例えば、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2, 3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン、N, N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N, N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N, N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-β-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-(エチル, β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(β, γ-ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエトキシエチロキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-β-アセチルアミ

ノエチロキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-( $\beta$ -メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0029】上記パラ-フェニレンジアミンの中で特に好ましいのは、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -ヒドロキシエトキシエチロキシ-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -アセチルアミノエチロキシ-パラ-フェニレンジアミン、及びこれらの酸付加塩である。

【0030】ビスフェニルアルキレンジアミンの中で、特に、例えば、N, N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノプロパノール、N, N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)-エチレンジアミン、1, 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 5-ジオキサオクタン、及びこれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0031】パラ-アミノフェノールの中で、特に、例えば、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシエチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-( $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール及びこれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0032】オルト-アミノフェノールの中で、特に、例えば、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びこれらの酸付加塩を挙げることができる。

【0033】ヘテロ環ベースの中で、特に、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、及びピラゾール誘導体を挙げることができる。

【0034】用いられる場合、この付加的酸化ベースは、染色用組成物の全重量の、好ましくは約0.0005から12重量%、より好ましくは0.005から6重

量%を占める。

【0035】一般的な用語において、本発明の染色用組成物(式(I)の化合物、付加的酸化ベース及びカップラー)の範囲内で用いられる酸付加塩は、特に、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩から選択される。本発明の染色用組成物(式(I)の化合物、付加的酸化ベース及びカップラー)の範囲内で用いられる塩基付加塩は、特に、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、アンモニア水、またはアミンで得られるものである。

【0036】本発明の染色用組成物は、特にベンゼン系のニトロ化染料から選択される1つまたはそれ以上の直接染料をさらに含有してもよい。

【0037】本発明の染色用組成物は、毛髪の色に由来から用いられている種々のアジュバント、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または双極性界面活性剤またはそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性または双極性ポリマーまたはそれらの混合物、無機または有機濃化剤、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、例えば修飾または未修飾の、揮発性または不揮発性のシリコンといったコンディショナー、被膜形成剤、セラミド、防腐剤及び不透明化剤等を含有していてもよい。

【0038】当業者は、当然のことながら、上記任意の付加的化合物を、本発明の酸化染色用組成物に本来備わっている有利な特性を、添加によって損なわないように、または実質的に損なわないように注意して選択する。

【0039】本発明の染色用組成物は、液状、クリーム状、ゲル状、または、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の色に適した他の形態などの種々の形態であってよい。

【0040】また、本発明は、上記の染色用組成物を用いた、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法を提供する。

【0041】この方法によると、上記の染色用組成物の少なくとも1つを、空气中または酸化剤のいずれかによって所望の発色を得るのに十分な時間、ケラチン繊維に適用する。この染色用組成物は、任意に、酸化プロセスを促進するための酸化触媒を含有していてもよい。

【0042】本発明の方法の第1の実施態様では、繊維の染色は、酸化剤を添加すること無しに、空气中の酸素との接触によってのみ行われる。

【0043】本発明の第2の実施態様では、上記の染色用組成物の少なくとも1つを繊維に適用し、発色が、酸性、中性またはアルカリ性のpHにおいて酸化剤によって行われるが、この酸化剤は、染色用組成物の使用時に添加されるか、あるいは、同時または逐次に別途適用される酸化組成物中に存在する。

【0044】この本発明の第2の実施態様では、上記の染色用組成物は、好ましくは使用時に酸化組成物と混合

10

20

30

40

50



されるが、この酸化組成物は、染色に適した媒体中に、発色させるのに十分な量存在する少なくとも 1 つの酸化剤を含有する。得られた混合物は、続いてケラチン繊維に適用され、約 3 から 5 0 分間、好ましくは約 5 から 3 0 分間放置して作用させ、その後、繊維をすすぎ、シャンプーし、再度すすいで乾燥させる。

【0045】上記の酸化組成物中に存在する酸化剤は、ケラチン繊維の酸化染色に従来から用いられている酸化剤から選択でき、それらの中で、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過ホウ酸塩及び過硫酸塩などの過酸塩、及び、2 電子を持つペルオキシダーゼ及びオキシドリダクターゼなどの酵素を挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0046】上記の酸化剤を含有する酸化組成物の pH は、それを染色用組成物と混合した後に得られるケラチン繊維に適用された組成物の pH が、好ましくは約 3 から 12 の間、より好ましくは 5 から 11 の間で変化するようにする。これは、上述したような、ケラチン繊維の染色で通常用いられている酸性化剤または塩基性化剤を用いて所望の値に調節される。

【0047】また、上記の酸化組成物は、上述したような、毛髪染色用組成物で従来から用いられている種々のアジュバントを含有していてもよい。

【0048】最終的にケラチン繊維に適用される組成物は、液状、クリームまたはゲル状、または、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の染色に適した他の形態などの種々の形態であってよい。

【0049】さらに本発明は、上記の染色用組成物を収容する第 1 の区画と、上記の酸化組成物を収容する第 2 の区画とを具備する複数区画染色キットまたは装置または他の複数区画包装体を提供する。これらの装置は、本出願人の名義の特許 FR-2 586 913 に記載された装置のような、毛髪に届けられるべき所望の混合物にする手段を備えていてもよい。

【0050】本発明の範囲内の酸化ベースとして用いられる式 (I) の化合物の中に新規な化合物があり、本発明によってその範囲までさらに提供される。

【0051】これら新規な 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンは、

- ・ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；
- ・5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；
- ・7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；
- ・5-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；
- ・7-メトキシピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；
- ・5-メトキシピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；

・7-メトキシ-5-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；

・2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；

・5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；

・5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン；及びこれらの酸または塩基の付加塩である。

10 【0052】これら新規な 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンは、周知かつ文献に記載された方法によって合成できる。例えば、ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン構造を形成するために、3 (5)-アミノ-4-ニトロピラゾール誘導体と、 $\beta$ -ケトエステル、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケトアルデヒドとの間の環縮合反応を行うことができる。この反応は、以下の参考文献に記載された方法からの示唆を取り入れた方法で行うことができる。

・EP-A-628559 BEIERSDORF-LILLY

20 ・G.Muhmel, R.Hanke, E.Breitmaier, Synthesis, 673, 1982.

【0053】得られたニトロ誘導体は、続いて還元され、周知の方法 (R.Hemmer, W.Lurkenによる Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol.E16d, p.815ff.) に従って予想される 3-アミノピラゾロ

[1, 5-a] ピリミジンを与える。水素に換えて、蟻酸アンモニウム、蟻酸またはシクロヘキサンなどの水素供与体の存在下で、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) またはニッケル (Ni) 等の金属を用いるのが好ましい (S.Ram, R.E.Ehrenkauf, Synthesis, 91, 1988)。また、任意にメタノール、エタノール又はテトラヒドロフラン等の有機溶媒を添加した塩酸水溶液または酢酸水溶液等の酸性媒体中で、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn) または鉄 (Fe) 等の金属を用いることもできる。

【0054】あるいは、ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン構造を形成するために、3 (5)-アミノピラゾール誘導体と、 $\beta$ -ケトエステル、 $\beta$ -ジケトンまたは $\beta$ -ケトアルデヒドとの間の環縮合反応を行うこともできる。この反応は、以下の参考文献に記載された方法からの示唆を取り入れた方法で行うことができる。

・R.H.Springer, M.B.Scholten, D.E.O'Brien, T.Novinson, J.P.Miller, R.K.Robins, J.Med.Chem., 25, 235, 1982.

・T.Novinson, R.K.Robins, T.R.Matthews, J.Med.Chem., 20, 386, 1977.

・K.Nakahara, H.Kawano, S.Sasaoka, C.Ukawa, T.Hirama, A.Takada, J.Heterocyclic Chemistry, 239, 1994.

【0055】また、このピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン構造のニトロ化反応も、周知の方法で行うことができる。例えば、以下の参考文献を参照できる。

・K. Senga, T. Novinson, R. H. Springer, R. P. Rao, D. E. O'Brien, R. K. Robins, H. R. Wolson, J. Med. Chem., 18 (3), 312, 1975.

このニトロ誘導体は、続いて上記のように還元され、予想される 3-アミノピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを与えることができる。

【0056】上記の式 (I) の 3-アミノピラゾロ

[1, 5-a] ピリミジン及びそれらの付加塩は、同様に、写真又は化学的画像化のための組成物の調製における及び調製のための酸化ベースとして用いることができる。

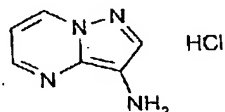
【0057】

【実施例】以下の実施例は本発明を例示するが、その範囲を限定するものではない。

合成例

実施例 1: ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化 4】



【0058】a) 3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

44gのマロンアルデヒドビスジエチルアセタール、300ccの酢酸、及び30gの4-ニトロ-2H-ピラゾロ-3-イルアミン塩酸塩 (H.Dorn及びH.Dilcher, Liebigs Ann. Chem., 707, 141, 1967 に従って調製したもの) を、マグネチックスターラー、冷却器及び温度計を備えた500mlの三ツ口丸底フラスコに入れた。媒体を5時間還流させ、次いで、約100ccの酢酸を留去した。固体を濾別し、ジイソプロピルエーテルで洗浄した。真空中及び無水リン酸上で40℃で乾燥させ、27.7gの3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=92.5%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz): 3.34 (s; 1H); 7.51 (dxd; J1=4.3Hz及びJ2=6.9Hz; 1H); 9.04 (dxd; J1=4.3Hz及びJ3=1.2Hz; 1H); 9.09 (s; 1H); 9.44 (dxd; J2=6.9Hz及びJ3=1.2Hz; 1H)

【0059】b) ピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製

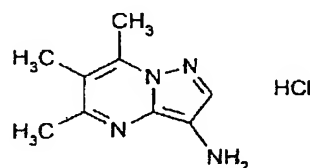
100ccのエタノール、12ccの水、3.3gの塩化アンモニウム、及び10gの上記の工程で得られた3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを、マグネチックスターラー、冷却管及び温度計を備えた250mlの三ツ口丸底フラスコに導入した。媒体を還流させた。加熱を止め、16gの亜鉛粉を少量に分けて添加して還流を維持した。この添加が完了したとき、混合物を還流下で3時間加熱した。亜鉛塩を熱いうちに濾別した。濾過物を結晶化が起

こるまで冷却した。結晶生成物を濾別し、100ccの無水エタノールに溶解した。塩酸ガスをエタノール溶液に通した後、1リットルのジイソプロピルエーテルを加えて塩酸塩を析出させた。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、6gのピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩 (赤色固体) を得た (収率=57.5%)。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O; 200MHz): 7.18 (dxd; J1=4.2Hz及びJ2=7.1Hz; 1H); 8.33 (s; 1H); 8.65 (dxd; J1=4.2Hz及びJ3=1.6Hz; 1H); 8.90 (dxd; J2=7.1Hz及びJ3=1.6Hz; 1H)

【0060】実施例 2: 5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化 5】



20

【0061】a) 5, 6, 7-トリメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

80ccの酢酸、8.2gの4-ニトロ-2H-ピラゾロ-3-イルアミン塩酸塩 (H.Dorn及びH.Dilcher, Liebigs Ann. Chem., 707, 141, 1967 に従って調製したもの)、及び7.2gの3-メチルペンタン-2, 4-ジオンを、マグネチックスターラー、冷却器及び温度計を備えた100mlの三ツ口丸底フラスコに入れた。媒体を3時間還流させた。媒体を室温で濾過し、固体をジイソプロピルエーテルで洗浄した。これにより、9.4gの原料物質が得られた。この物質3.5gを、23ccの無水エタノール中で再結晶させた。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、3.1gの5, 6, 7-トリメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=80%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz): 2.31 (s; 3H); 2.62 (s; 3H); 2.75 (s; 3H); 8.89 (s; 1H)

【0062】b) 5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製

90ccのエタノール、10ccの水、1.5gの塩化アンモニウム、及び6.18gの上記の工程で得られた5, 6, 7-トリメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを、マグネチックスターラー、冷却管及び温度計を備えた250mlの三ツ口丸底フラスコに導入した。媒体を還流させた。加熱を止め、7.8gの亜鉛粉を少量に分けて添加して還流を維持した。この添加が完了したとき、混合物を還流下で1時間加熱した。亜鉛を含むスラッジを熱いうちに濾別した。濾過物をその1/10の容量まで濃縮し、結晶化した生成物を濾別した。この生成物を石油エーテルで洗浄した。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、4.9gの5, 6, 7-トリメチルピラゾロ [1, 5-

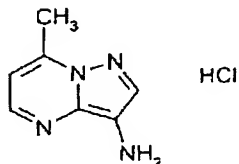
50

a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た (収率=82%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.27 (s; 3H); 2.55 (s; 3H); 2.70 (s; 3H); 8.22 (s; 1H); 10.61 (ブロード s; 3H)

【0063】実施例3: 7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化6】



【0064】a) 7-メチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

この化合物は、実施例2の第1工程に記載した実験計画に従って得た。全ての量は4倍し、3-メチルベンジド-2, 4-ジオンを、1.1モル当量のアセチルアセトアルデヒドジメチルアセタールに置き換えた。反応の最後に、緑色溶液を濃縮して水中に投入した。析出した緑色固体を濾別し、ジイソプロピルエーテル及び石油エーテルで洗浄した。真空下及び無水リン酸上で40℃で乾燥させ、26gの粗製の7-メチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=73%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.82 (s; 3H); 7.46 (d; J=4.5Hz, 1H); 8.90 (d; J=4.5Hz; 1H); 9.09 (s; 1H)

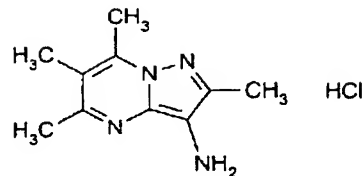
【0065】b) 7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製

19.3gの7-メチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン、500ccのメタノール、および、50%の水分含有量を持つ炭上の5%のパラジウムの2.2gを、1リットルの水素化リアクターに導入した。媒体を焼く60℃に加熱し、7.7barの水素を導入した。完全な還元の後、リアクターを冷却して触媒を濾別した。塩酸ガスの流れを濾過物に通し、析出した塩酸塩を濾別した。真空下及び無水リン酸上で乾燥させ、14.6gの7-メチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た (収率=72%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.75 (s; 3H); 7.17 (d; J=3.4Hz, 1H); 8.40 (s; 1H); 8.75 (d; J=4.2Hz; 1H); 10.77 (ブロード s; 3H)

【0066】実施例4: 2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化7】



【0067】a) 2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

12.6gの3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、30ccの酢酸、9.6gの3-アミノ-5-メチルピラゾールを、マグネチックスターラー、冷却器及び温度計を備えた100mlの三口丸底フラスコに入れた。媒体を1時間還流させた。酢酸を留去し、生成物を50ccの石油エーテルに取り込んだ。固体を濾別し、石油エーテルで洗浄した。真空下及び無水リン酸上で乾燥させ、15gの2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=85.7%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.06 (s; 3H); 2.25 (s; 3H); 2.31 (s; 3H); 2.50 (s; 3H); 6.13 (s; 1H)

【0068】b) 2, 5, 6, 7-テトラメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン調製

上記の工程で得られた2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを溶解させた50ccの98%硫酸を、マグネチックスターラー、滴下漏斗及び温度計を備えた100mlの三口丸底フラスコに導入した。約0℃において、2.5ccの98%硫酸で希釈した4.4gの100%硝酸を滴下した。添加の最後に、0℃で1時間攪拌を続け、次いで媒体を200gの水中に投入した。20%アンモニア水を用いてpHを調節した。析出物を濾別した。それを、水及びエタノール及びジイソプロピルエーテルで洗浄した。真空下及び無水リン酸上で乾燥させ、11gの2, 5, 6, 7-テトラメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=71.4%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.33 (s; 3H); 2.63 (s; 3H); 2.67 (s; 3H); 2.75 (s; 3H);

【0069】b) 2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製

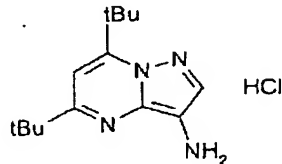
2.2gの2, 5, 6, 7-テトラメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン、40ccのエタノール、及び1gの塩化アンモニウムを、マグネチックスターラー、冷却管及び温度計を備えた100mlの三口丸底フラスコに導入した。媒体を還流させ、2.5gの亜鉛粉を少量に分けて添加して還流を維持した。0.5時間の還流の後、亜鉛を含むスラッジを濾過した。濾過物を結晶化するまで濃縮した。結晶を濾別した。真空下及び無水リン酸上で乾燥させ、2gの2, 5, 6, 7-テトラメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た。 (収率=88.2%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 2.24 (s; 3H); 2.

35 (s; 3H); 2.49 (s; 3H); 2.62 (s; 3H); 6.34 (ブロード s; 3H)

【0070】実施例5：5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化8】



【0071】a) 5, 7-ジ-tert-ブチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

36.85gの2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、200ccの酢酸、及び32.91gの4-ニトロ-2 H-ピラゾール-3-イルアミン塩酸塩 (H.Dorn及びH.Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967 に従って調製したもの) を、冷却器、温度計及びマグネチックバーを備えた500mlの三口フラスコに入れた。混合物を8.5時間還流させた。溶液を、熱いうちに氷中に投入した。析出した黄色固体を濾別した。それを、酢酸/水混合物中から再結晶させた。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、25.4gの5, 7-ジ-tert-ブチル-トリメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=46%)。

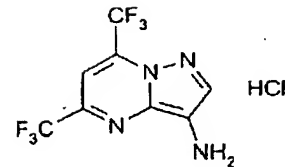
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 1.40 (s; 9H); 1.57 (s; 9H); 7.26 (s; 1H); 8.98 (s; 1H)

【0072】b) 5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製  
8gの5, 7-ジ-tert-ブチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン、350ccのエタノール、及び、50%の水分含有量を持つ炭上の5%のパラジウムの2gを、1リットルの水素化リアクターに導入した。媒体を65℃とし、10.6バールの水素圧を導入した。1.5時間後、触媒を濾別し、濾過物を5Mの塩酸エタノール中に流し込んだ。この濾過物を植物ブラック (vegetable black) で処理した。カーボンプラックを除くために濾過し、エタノールを除去し、真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、4.5gの5, 7-ジ-tert-ブチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た (収率=54.9%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 1.40 (s; 9H); 1.58 (s; 9H); 7.02 (s; 1H); 8.35 (s; 1H); 10.55 (ブロード s; 3H)

【0073】実施例6：5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の合成

【化9】



【0074】a) 5, 7-ジ-トリフルオロメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンの調製

31.2gの1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、125ccの酢酸、及び24.7gの4-ニトロ-2 H-ピラゾロ-3-イルアミン塩酸塩 (H.Dorn及びH.Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967 に従って調製したもの) を、冷却器、温度計及びマグネチックバーを備えた500mlの三口フラスコに入れた。混合物を8.5時間還流させた。溶液を、熱いうちに氷中に投入した。析出した黄色固体を濾別した。それを、石油エーテルで洗浄した。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、31.9gの5, 7-ジ-トリフルオロメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジンを得た (収率=71%)。  
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 8.67 (s; 1H); 9.54 (s; 1H)

【0075】b) 5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩の調製

3gの5, 7-ジ-トリフルオロメチル-3-ニトロピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン、100ccのエタノール、及び、50%の水分含有量を持つ炭上の5%のパラジウムの0.4gを、250ccの水素化リアクターに導入した。4.2バールの水素圧を導入した。1時間40分後、触媒を濾別し、濾過物を5Mの塩酸エタノール中に流し込んだ。エタノールを除去し、2gの粗製5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た。この粗製物1.6gを、7ccの塩酸エタノールから再結晶させた。真空中及び無水リン酸上で乾燥させ、1gの5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩を得た (収率=32.6%)。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 200MHz) : 8.23 (s; 1H); 8.72 (s; 1H); 9.54 (ブロード s; 3H)

【0076】応用例

実施例5から8：アルカリ性媒体中での染色

以下に示す本発明の染色用組成物を調製した (単位はグラム)。

【0077】

【表1】

19

20

実施例	5	6	7	8
ビニル[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン塩酸塩 (式(I)の酸化ベース)	0.51	-	-	-
2,5,6,7-テトラビニル[1,5-a]ピリジン- 3-イルアミン塩酸塩(式(I)の酸化ベース)	-	0.68	-	-
5,7-ジビニル[1,5-a]ピリジン-3- イルアミン塩酸塩(式(I)の酸化ベース)	-	-	0.60	-
5,6,7-トリビニル[1,5-a]ピリジン- 3-イルアミン塩酸塩(式(I)の酸化ベース)	-	-	-	0.64
2-メル-5-アミノフェノール (カップラー)	0.37	0.37	0.37	0.37
共通の染料媒体No. 1	(*)	(*)	(*)	(*)
脱塩水	全体を100gとする量			

## 【0078】

(\*)共通の染料媒体No. 1:

・96°エチルアルコール	18g
・メタ亜硫酸水素ナトリウム35%水溶液	0.68g
・ジエチレントリアミン五酢酸の5ナトリウム塩	1.1g
・20%アンモニア水	10.0g
・脱塩水	全体を100gとする量

【0079】上記の各染色用組成物は、使用時に、等重量の過酸化水素20-容量(6重量%)溶液(pH3)と混合した。得られた混合物を、90%の白髪を含む天然灰色毛髪の房に30分間適用した。続いて、それらの房をすすぎ、標準的シャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させた。得られた色合いを次の表に示す。

## 【0080】

【表2】

実施例	得られた色合い
5	銅色がかったオレンジ
6	銅色がかったオレンジ
7	非常に薄いオレンジイエロー
8	薄いオレンジイエロー

【0081】実施例9から11:アルカリ性媒体中での染色

以下に示す本発明の染色用組成物を調製した(単位はグラム)。

## 【0082】

【表3】

実施例	9	10	11
7-メルビニル[1,5-a]ピリジン-3-イルアミン塩酸塩 (式(I)の酸化ベース)	0.55	-	-
5,7-ジ-tert-ブチル[1,5-a]ピリジン- 3-イルアミン塩酸塩(式(I)の酸化ベース)	-	0.85	-
2-メル-5,7-ジビニル[1,5-a]ピリジン- 3-イルアミン塩酸塩(式(I)の酸化ベース)	-	-	0.69
2-メル-5-アミノフェノール (カップラー)	0.37	0.37	0.37
共通の染料媒体No. 2	(**)	(**)	(**)
脱塩水	全体を100gとする量		

## 【0083】

(\*)共通の染料媒体No. 2:

・96°エチルアルコール	20g
・メタ亜硫酸水素ナトリウム	0.23g
・金属イオン封鎖剤	適量
・20%アンモニア水	10.0g

21

・脱塩水

【0084】上記の各染色用組成物は、使用時に、等重量の過酸化水素20-容量（6重量%）溶液（pH3）と混合した。得られた混合物を、90%の白髪を含む天然灰色毛髪の房に30分間適用した。続いて、それらの房をすすぎ、標準的シャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させた。得られた色合いを次の表に示す。

【0085】

【表4】

実施例12：アルカリ性媒体での染色

以下の染色用組成物を調製した。

- ・ 5, 7-ジ-トリフルオロメチルピラゾロ [1, 5-a] -  
ピリミジン-3-イルアミン塩酸塩（式（I）の酸化ベース） 0.95 g
- ・ 2-メチル-5-アミノフェノール 0.37 g
- ・ ベンジルアルコール 2 g
- ・ 6モルのエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール 3 g
- ・ 96° エタノール 18 g
- ・ クエン酸アンモニウムで緩衝された、60%の活性物質を含む  
水溶液での、C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>アルキルポリグルコシド  
（SEPPIC社からORAMIX CG110（登録商標）の名称で市販） 6 g
- ・ 20%のNH<sub>3</sub>を含むアンモニア水 10 g
- ・ メタ亜硫酸水素ナトリウム 0.23 g
- ・ 金属イオン封鎖剤 適量
- ・ 脱塩水

全体を100gとする量

【0087】上記の染色用組成物は、使用時に、等重量の過酸化水素20-容量（6重量%）溶液（pH3）と混合した。得られた混合物を、90%の白髪を含む天然灰色毛髪の房に30分間適用した。続いて、それらの房をすす

22

全体を100gとする量

実施例	得られた色合い
9	銅色
10	イエロー
11	銅色がかった金色

【0086】

ぎ、標準的シャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させた。毛髪の房は、赤色を帯びた銅色の色合いで染色された。